

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: KOHKI KATOH ET AL
SERIAL NO: NEW APPLICATION
FILED: HEREWITH
FOR: COLOR TONER...

GAU:
EXAMINER:



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

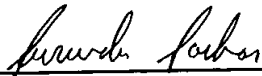
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-046950	FEBRUARY 22, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ is submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Gregory J. Maier
Registration No. 25,599

Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC828 U.S. PTO
10/079878
02/22/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-046950

出 願 人

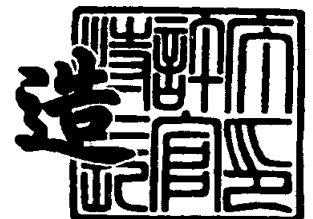
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103025

【書類名】 特許願

【整理番号】 0003971

【提出日】 平成13年 2月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 カラートナー、その製造方法及び画像形成方法

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 加藤 光輝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 鈴木 政則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 渡辺 陽一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 山下 昌秀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 小番 昭宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 澤田 豊志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 白石 桂子

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808573

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラートナー、その製造方法及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する母体粒子に、さらに添加剤として少なくともチタニアを添加してなるカラートナーにおいて、該トナー中における該着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、さらに、該離型剤は該結着樹脂に対して非相溶であり、この時、該カラートナーの重量平均径を D_4 、該トナー中における該離型剤の平均分散径を D_w とした時に、 D_w が $0.05 \leq D_w / D_4 \leq 0.4$ の関係を満足し、かつ、チタニアの遊離率が、 $0.5 \sim 5\%$ であることを特徴とするカラートナー。

【請求項 2】 前記カラートナーの重量平均径 (D_4) と個数平均径 (D_n) が、 $D_4 / D_n \leq 1.3$ の関係を満足することを特徴とする請求項 1 に記載のカラートナー。

【請求項 3】 前記離型剤がポリオレフィンワックスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラートナー。

【請求項 4】 前記離型剤が脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラートナー。

【請求項 5】 前記離型剤の融点が $85 \sim 95^\circ C$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項 6】 前記離型剤の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比である M_w / M_n が $1.0 \sim 1.2$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項 7】 前記チタニアの平均一次粒子径が $0.002 \sim 0.03 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項 8】 前記結着樹脂の軟化点が $80 \sim 110^\circ C$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項 9】 前記結着樹脂がポリエステル樹脂及び／又はポリオール樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項 10】 帯電制御剤として、サリチル酸誘導体金属塩を用いること

を特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項 1 1】 前記母体粒子と添加剤の混合時における攪拌羽根先端周速が $15 \sim 35 \text{ m/sec}$. であり、かつ、母体粒子と添加剤の混合時間が少なくとも 50 sec . 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 1 2】 潜像担持体上に形成された静電潜像にトナーを付与して可視像化する現像手段と、該現像手段の現像により形成されたトナー像を転写材に静電的に転写する転写手段を少なくとも有する画像形成方法において、請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のカラートナーを用いたことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 3】 潜像担持体上に形成されたトナー画像を中間転写体上に一次転写し、ついで転写材上に二次転写する中間転写方式の画像形成方法において、請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のカラートナーを用いたことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに適用されるトナーに関し、詳しくは、添加剤にチタニアを用い、さらに離型剤を含有してなるカラートナーにおいても透明性や色再現性に優れ、流動性が高く、また、十分な定着性と耐オフセット性を有し、定着部材にオイルを用いない定着装置に適用でき、さらに、フィルミングの発生も少なく耐久性に優れたカラートナー及びその製造方法及び画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来電子写真法としては米国特許第 2 2 7 6 9 1 号、特公昭 4 2 - 2 3 9 1 0 号公報及び特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報等に種々の方法が記載されているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により光導電性支持体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像し可視像を得るか、または必要に応じ

て紙などに粉像を転写した後加熱・加圧或は溶剤蒸気などにより定着して可視像を得るものである。また、カラーの多色像を得るためのフルカラー電子写真方法としては米国特許第 2 9 6 2 3 7 4 号等に記載されているように、少なくとも画像をブルー・グリーン・レッドの 3 色の色信号に分解して露光し、上記の工程を少なくともイエロー・マゼンタ・シアン等のプロセスカラートナーを用いて複数回繰り返して現像し、トナー像を重ね合わせカラーの多色像を得るものである。

【 0 0 0 3 】

近年、電子写真方式を用いたハードコピーの技術は、白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつあり、フルカラーの市場は急激に拡大している。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に 3 原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの 3 色のカラートナー又はそれに黒色を加えた 4 色を用いて全ての色の再現を行なうものである。その一般的な方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行ない、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わせられ、ただ 1 回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。このような、複数回の現像を行い、同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合わせを必要とするフルカラー電子写真法においては、カラートナーが持つべき定着特性は極めて重要な要素である。即ち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射をできる限り抑え、適度の光沢性やつやが必要であり、また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【 0 0 0 4 】

ここで、一般にカラートナーは、結着樹脂と着色剤又は必要に応じて帯電制御剤等の他の材料を溶融混練し、更に粉碎したものを所定の粒度に分級することにより製造されている。

【 0 0 0 5 】

また、それらのカラートナーの着色剤としては、耐光性や安全性等の観点から染料系の着色剤と比較して優れている有機顔料系の着色剤が一般的に使用されて

いる。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、有機顔料系の着色剤は、顔料製造時の乾燥工程において、有機顔料の一次粒子が集まった凝集体を形成しているため、通常のカラートナーの製造方法である結着樹脂と着色剤又は必要に応じて帯電制御剤等の他の材料を溶融混練する方法では、この着色剤の強い凝集状態を解くことができないため、着色剤が結着樹脂中に均一に分散しがたく、さらに、トナー中に顔料の一次粒子が凝集体のままで存在する。そのため、フルカラートナーにおける最も重要な特性の一つである透明性が大きく悪化し、色再現性やOHPフィルムにおける光透過性が大きく低下し、さらに、十分な着色度を得られず、特にこの傾向は、小粒径のカラートナーにおいて顕著である。

【 0 0 0 7 】

一方、トナーに、流動性、転写性、現像性等の特性を向上させるためにシリカ等の添加剤を加えることが一般的に行われているが、添加剤の含有量が少ないと、流動性が低下し、トナーの付着力が強くなるため、感光体等へのフィルミングや、ベタ部における転写ムラや白抜けや、細線部における転写中抜け等が発生しやすく、地汚れやトナー飛散も増大する。そのため、添加剤の含有量を増やす必要があり、特に、小粒径のトナーにおいては、トナーが小粒径になるほどトナーの比表面積が増加するため、被覆率を合わせるために含有量をさらに増やす必要がある。

【 0 0 0 8 】

ここで、このようなベタ部における転写ムラや白抜け、細線部における転写中抜け等に対しては、トナー同士の付着力を低減させるために、結着樹脂の分子量を大きくすることが考えられる。しかし、一般にカラートナーは白黒プリント用の黒トナーに対して、定着加熱時に、より熱溶融性を増し、低粘度化して、光沢や透明性を得る必要があるが、分子量の大きい樹脂は軟化温度が高く、定着温度を高く設定しても、粘度が低下しないため、十分な光沢や透明性が得られない。また、添加剤の過度の添加は、一般的に「転写チリ」と呼ばれる細線部におけるトナーのチリが発生しやすくなり、特に、フルカラー画像における細線の出力の

場合には、少なくとも2色以上のトナーを重ねる必要があり、付着量が増えるため、特にその傾向が顕著である。

【0009】

また、シリカのみの添加の場合には、帯電の環境による依存性が大きく、さらに、シリカ自身の帯電付与能力が高いため、帯電が上昇し、特に小粒径のトナーにおいては、トナーの比表面積が大きいため、さらに、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対し、表面処理されたシリカを添加したり、さらに、シリカに変えて、チタニアを用いることにより、摺擦による過剰帯電を抑え、適度な帯電に制御し、また、帯電の環境による依存性を抑えることが可能となる。しかし、表面処理されたシリカのみでは、帯電の環境による依存性を十分に抑えることは不十分であり、一方、チタニアの添加は、帯電の環境による依存性を抑える効果は高いものの、透明性や色再現性を阻害し、特に、チタニアは、一般的に使用されているシリカ等に対し、比重が大きいこともあり、通常シリカの添加量よりも多く加えることが一般的であり、これによりさらに、透明性や色再現性や転写チリ等が悪化し、また、定着性も低下しやすい。特に、画質、色再現性、経時での安定性等に対して高い要求が求められているカラートナーにおいては、透明性や色再現性の悪化は、画像の品位を悪化させる大きな要因の一つとなるため好ましくない。

【0010】

一方、カラートナーの定着に用いられる定着装置は、表面剥離性の優れた材料を用いた部材を使用しているものの、部材表面にオイルを塗布したものが殆どである。ところが、離型性を増すための多量のオイル塗布は、転写紙のオイル汚れ、コストアップ、オイルを収納するタンクのスペース等が必要になり、定着装置が大型化する等の問題がある。

【0011】

一般に、カラートナーの定着にオイルを塗布する理由は、以下の通りである。即ち、一般にカラートナーは白黒プリント用の黒トナーに対して、定着加熱時に、より熱溶融性を増し、低粘度化して、光沢や透明性を得る必要がある。しかし、このような樹脂を用いたトナーは、熱溶融時の分子間凝集力が低下しやすくな

るため、定着部材の通過時に部材へのトナーの付着性が増して、高温オフセット現象が発生する。したがって、この高温オフセットを防止するために定着部材にオイルを塗布して、定着部材へのトナーの付着性を低減することが一般的である。

【 0 0 1 2 】

また、定着部材にオイルを塗布しない、いわゆるオイルレストナーが試みられており、一般的に離型剤をトナー中に分散させることが特開平 8 - 2 2 0 8 0 8 号、特開平 9 - 1 0 6 1 0 5 号、特開平 9 - 3 0 4 9 6 4 号、特開平 9 - 3 0 4 9 7 1 号、特開平 1 0 - 2 0 7 1 1 6 号、特開平 1 0 - 2 0 7 1 2 6 号、特開平 1 0 - 2 5 4 1 7 3 号、特開平 1 0 - 2 9 3 4 2 5 号、特開平 1 1 - 2 9 1 7 号、特開平 1 1 - 2 4 3 1 3 号、特開平 1 1 - 2 4 9 3 4 1 号公報等で提案されている。

【 0 0 1 3 】

しかし、離型剤を分散させたカラートナーの場合、トナー表面に存在する離型剤の影響で十分な透明性が得られず、また、トナー自身の流動性も大幅に悪化する。さらに、カラートナーの場合、前述のように低粘度化したトナーから離型剤が十分に染み出す必要があり、オフセットを防止することが困難である。一方、白黒プリント用の黒トナーのように、高粘性のトナーの場合には、トナーの熱溶融時の分子間凝集力が高いため、離型剤が少量染み出すだけでオフセットを防止することができるが、この時十分なトナーの溶融は行なわれておらず、透明性や色再現性や光沢性が不十分である。

【 0 0 1 4 】

以上のような理由から、添加剤にチタニアを用い、さらに離型剤を含有してなるカラートナーにおいても透明性や色再現性に優れ、流動性が高く、また、十分な定着性と耐オフセット性を有し、定着部材にオイルを用いない定着装置に適用でき、さらに、フィルミングの発生も少なく耐久性に優れたカラートナーは得られていないのが現状である。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解決し、添加剤にチタニアを用い、さらに離型剤を含有してなるカラートナーにおいても透明性や色再現性に優れ、流動性が高く、また、十分な定着性と耐オフセット性を有し、定着部材にオイルを用いない定着装置に適用でき、さらに、フィルミングの発生も少なく耐久性に優れたカラートナー及びその製造方法及び画像形成方法を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する母体粒子に、さらに添加剤として少なくともチタニアを添加してなるカラートナーにおいて、該カラートナー中における該着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、さらに、該離型剤は該結着樹脂に対して非相溶であり、この時、該カラートナーの重量平均径を D_4 、該カラートナー中における該離型剤の平均分散径を D_w とした時に、 D_w が $0.05 \leq D_w / D_4 \leq 0.4$ の関係を満足し、かつ、チタニアの遊離率が、 $0.5 \sim 5\%$ であることを特徴とするカラートナー及びその製造方法及び画像形成方法に関する。

【 0 0 1 7 】

本発明者らは、鋭意検討の結果、結着樹脂に対して非相溶の離型剤を用い、この時、カラートナー中における着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、さらに、カラートナー中における離型剤の平均分散径 (D_w) が、カラートナーの重量平均径 (D_4) との関係において、 $0.05 \leq D_w / D_4 \leq 0.4$ の関係を満足することにより、特に耐オフセット性と、透明性や色再現性の向上に対して極めて高い効果が得られること、また、このトナー中の離型剤の平均分散径が、トナーの重量平均径と上記関係を満足し、この時、添加剤として用いるチタニアの遊離率が $0.5 \sim 5\%$ であることにより、流動性が向上し、離型剤やチタニアの感光体等へのフィルミングを抑制することが出来、これにより耐久性について大幅な向上が図れることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。

前記のように、本発明のカラートナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する母体粒子に、さらに添加剤として少なくともチタニアを添加してなるカラートナーにおいて、該カラートナー中における該着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、さらに、該離型剤は該結着樹脂に対して非相溶であり、この時、該カラートナーの重量平均径を D_4 、該カラートナー中における該離型剤の平均分散径を D_w とした時に、 D_w が $0.05 \leq D_w / D_4 \leq 0.4$ の関係を満足し、かつ、チタニアの遊離率が、 $0.5 \sim 5\%$ であることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

ここで、結着樹脂に対して非相溶の離型剤を用いるのは、定着時に離型剤がトナー表面からしみ出して、定着部材にオイルを塗布しない状態においても、良好な定着性と十分な耐オフセット性を得ることが出来るためである。ここで、離型剤が結着樹脂に相溶する場合には、透明性や色再現性等は改良されるものの、定着時の離型剤のしみ出し効果がなくなり、オフセットが発生しやすくなる。

【 0 0 2 0 】

この時、カラートナー中における着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、さらに、該カラートナーの重量平均径を D_4 、該カラートナー中における該離型剤の平均分散径を D_w とした時に、 D_w が $0.05 \leq D_w / D_4 \leq 0.4$ の関係を満足することにより、特に耐オフセット性と、透明性や色再現性の向上に対して極めて高い効果が得られることが明らかになった。

【 0 0 2 1 】

一般に、離型剤の分散径が大きいと、耐オフセット性に優れるものの、カラートナーにおける重要な特性である透明性や色再現性が悪化しやすいため、離型剤の分散径を小さくする必要があるが、離型剤の分散径の小さいトナーは透明性や色再現性には優れるものの、今度は十分な離型性が得られず、定着性や耐オフセット性が劣る傾向がある。このため、離型剤の平均分散径を所定の範囲に規定する必要がある、この時、カラートナー中における着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、さらに、カラートナー中における離型剤の平均分散径 (D_w) が、カラートナーの重量平均径 (D_4) との関係において、 $0.05 \leq D$

$w/D_4 \leq 0.4$ の関係を満足することにより、特に耐オフセット性と、透明性や色再現性の向上に対して極めて高い効果が得られることが明らかになった。

【0022】

この理由は現時点では定かでないが、一つには、トナー中の着色剤の分散径を $0.5 \mu m$ 以下にすることにより、トナー中の着色剤の均一分散性が向上し、さらに、トナーの粒径により定着時にトナーが受ける熱量が異なってくるが、トナー中の離型剤の平均分散径が、トナーの重量平均径と上記関係を満足することにより、粒径の異なるトナーにおいても、離型剤の表面露出性や溶融性が同程度になるものと考えられ、これにより、耐オフセット性、透明性、色再現性等に対して一段と高い効果が得られ、耐久性も向上するものと考えられる。

【0023】

さらに、カラートナー中における離型剤の平均分散径 (D_w) が、カラートナーの重量平均径 (D_4) との関係において、 $0.05 \leq D_w/D_4 \leq 0.4$ の関係を満足し、この時、添加剤として用いるチタニアの遊離率が $0.5 \sim 5\%$ であることにより、流動性が向上し、離型剤やチタニアの感光体等へのフィルミングを抑制することが出来、これにより耐久性について大幅な向上が図れることが明らかになった。

【0024】

これは、チタニアの遊離率を、 $0.5 \sim 5\%$ の範囲にすることにより、遊離しているチタニアを減少させることが出来、この時、チタニアの母体粒子への均一付着性も向上するため、表面に露出している離型剤をチタニア等の添加剤で均一に被覆することが出来、これにより、流動性が向上し、また、離型剤やチタニアによる感光体等へのフィルミングを大幅に減らすことが出来、耐久性について大幅な向上が図れたものと考えられる。

【0025】

ここで、 D_w/D_4 が 0.05 未満の場合には、十分な離型性が得られず、定着性や耐オフセット性が不十分となる。また、 D_w/D_4 が 0.4 を超える場合には、透明性や色再現性が悪化し、さらに、感光体等へのフィルミングが増加するため、耐久性も悪化する。

【0026】

また、トナー中の着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ を超える場合には、着色剤の分散性が不十分のため、透明性や色再現性が劣り、また、帯電量の分布もブロードになり易いため、これにより地汚れやトナー飛散等が発生しやすく、特に、帯電性の低い着色剤を用いた場合にその傾向が顕著である。

【0027】

ここで、トナー中の着色剤や離型剤の平均分散径は、種々の方法で測定可能であるが、ここでは、得られたトナーを包埋樹脂中に硬化させたものをマイクロトーム MT-6000 (R. M. C. Inc 製) により 1000 \AA の薄さにスライスし、透過型電子顕微鏡 JSM-800 (日本電子社製) で観察し、さらにスキヤニングコンバーターユニットを介して画像解析装置 LUZEX 500 (ニレコ社製) にて、着色剤並びに離型剤の分散径を 50 点測定し、その平均値を平均分散径とした。ここで、離型剤については、長軸と短軸の平均値を分散径とした。また、離型剤の存在が確認されない場合は、結着樹脂に対して相溶していると判断した。

【0028】

また、トナーの粒径は、種々の方法で測定可能であるが、本発明では、コールターマルチサイザーを用いて行った。即ち、測定装置としてはコールターマルチサイザー IIe 型 (ベックマン・コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機社製) 及びパーソナルコンピューターを接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製した。

【0029】

測定法としては、まず前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1 \sim 5 \text{ ml}$ 加え、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{ mg}$ 加え、超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分の分散処理を行った。さらに、別のビーカーに電解水溶液 $100 \sim 200 \text{ ml}$ を入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターマルチサイザー IIe 型によりアパーチャーとして $100 \mu m$ アパーチャーを用い、 $50,000$ 個の粒子の平均を測定することにより行った。

【0030】

また、チタニアの遊離率が5%より高いと、遊離したチタニアが、感光体等の像担持体、現像ローラー及びキャリア等に着着して、フィルミングやクリーニング不良といった現像障害の原因となりやすい。

【0031】

また、遊離したチタニアは、キャリア表面を汚染しやすく、キャリア自身の帯電付与能力を低下させるため、現像剤の帯電不良による地汚れや現像性の低下を引き起こしやすくなる。

【0032】

さらに、チタニアが遊離したトナーは、経時でチタニアの添加量が減少し、チタニアの母体粒子への均一付着性も低下するため、表面に露出している離型剤をチタニア等の添加剤で均一に被覆することが出来ず、また、トナー同士の融着性も増加し、このため、凝集を生じやすく、流動性も低下し、また、感光体等の像担持体上のフィルミングも発生しやすくなり、特に高温高湿下においてその傾向が顕著である。

【0033】

また、チタニアの遊離率が0.5%より低いと、チタニアが母体粒子に強く付着し、母体粒子表面に埋め込まれやすくなるため、凝集を生じやすく、十分な流動性が得られない。

【0034】

逆に、チタニアの遊離率が0.5～5%の範囲内であれば、感光体や現像ローラー等へのフィルミング及び、キャリアへの付着等が生じず、また、経時におけるチタニアの減少や凝集体の増加等も少ないために、流動性に優れ、耐久性についても大幅な向上を図ることが出来る。

【0035】

チタニアの遊離率の測定は種々の方法で測定可能であるが、ここでは横河電機社製PT1000を用い、次式により求めた。

チタニアの遊離率

【0036】

【数1】

$$\text{チタニアの遊離率} = \frac{I^1}{I^1 + I^2} \times 100 (\%)$$

I^1 : C元素と同時に発光しなかったTi元素のカウント数

I^2 : C元素と同時に発光したTi元素のカウント数

【0037】

また、このときの測定条件を以下にそれぞれ示した。

分析波長:

Ti元素: 334.900nm

C元素: 247.860nm

使用分光器:

Ti元素: No. 1又はNo. 2 (ブレイズ波長: 250nm)

C元素: No. 3又はNo. 4 (ブレイズ波長: 400nm)

測定ガス: O₂ 0.1%Heガス

1スキンのC元素検出数: 500~1500

ノイズカットレベル: 1.5以下

ソート時間: 20digits

【0038】

ここで、C元素の主成分は、母体粒子であり、また、シランカップリング剤等で表面処理したチタニアを用いる場合でも、実質的な添加量は多くても数重量部程度であり、シランカップリング剤等によるC元素の検出量は、母体粒子と比較してほとんどわずかであるため、上記の式により、添加剤として用いたチタニアの遊離率を求めることができる。

【0039】

また、この時さらに、カレントナーの重量平均径 (D_4) と個数平均径 (D_n) が、 $D_4/D_n \leq 1.3$ の関係を満足することにより、更に耐オフセット性、透明性、色再現性等に対して高い効果が得られ、この時、耐久性についても大幅な向上が図れることが明らかになった。

【0040】

一般に、トナーは通常ある程度の粒度分布を有し、この時、粒径の小さい微粉側のトナーほど着色剤が均一に分散されにくく、小粒径側のトナーに含まれる着色剤の含有率は、実際の仕込量から計算される割合よりも低くなる傾向がある。また、添加剤についても、粒径の小さい微粉側のトナーほど添加剤が付着しにくい傾向がある。これに対し、 D_4/D_n を1.3以下、特に好ましくは、1.25以下とし、微粉トナーの割合を減らすことにより、トナー中の着色剤の均一分散性や、添加剤の均一付着性が向上し、この時、粒度分布がシャープになるため、個々のトナーの離型剤の表面露出性もより均一となるため、感光体等へのフィルミングも減少し、耐オフセット性、透明性、色再現性、さらには耐久性に対して極めて高い効果が得られるものと考えられる。

【0041】

ここで、 D_4/D_n が1.3を超えると、粒度分布がブロードになり、添加剤が付着しにくい小粒径のトナーが相対的に多くなる。これらのトナーは感光体等の像担持体との付着力が強いため、例えば感光体においては、転写残トナーとなり感光体に残りやすいため、フィルミング等の発生の原因となり、また、凝集が生じやすく、地汚れやトナー飛散を引き起こしやすい。

【0042】

また、 D_4/D_n が1.3を超えると、トナーとキャリアから構成される二成分系現像剤を用いたシステムにおいては、現像性に優れる大粒径側のトナーが選択的に現像され、小粒径側のトナーが現像機内に長時間滞留する傾向があり、次第に現像性が低下し、耐久性も悪化する。

【0043】

一方、このトナーを、トナー搬送部材上にトナー薄層を形成する現像装置に二成分系現像剤として用いる場合においては、トナーに均一な帯電を付与させるために、トナー搬送部材表面のトナーの層厚を極力薄くする必要がある。これに対して、 D_4/D_n が1.3を超える場合には、トナー搬送部材に供給されるトナーに粒径選択が起こり、現像部に補給されたトナーに比べて搬送部材に出現するトナーの粒子径が大幅に小さくなる。さらに現像を繰り返すにつれて、より小粒

径のトナーから消費されていくため、次第にホッパー内及び搬送部材上へ出現するトナーの粒径が上昇しやすい。したがって、初期と経時では、トナーの帯電性が異なり、連続複写後に、画像上に地汚れ、ボソツキ等が発生するようになり、さらに、トナー搬送部材上及び現像器内に帯電量が低く、粒径の大きなトナーが残存・堆積するようになるため現像性が低下し、特にカラートナーの場合には色調の変動が起こりやすい。

【 0 0 4 4 】

また、ベタ部の現像において、 D_4/D_n が1.3を超えると、大粒径のトナーの周囲に粒径差の大きい小粒径のトナーが存在することが多くなるが、これらの大粒径のトナーの周囲に存在する小粒径のトナーは転写されにくく、転写ムラや白抜けが発生する原因につながるため好ましくない。また、特にカラートナーにおいては、大粒径のトナーが定着された部分では光沢が高く、小粒径のトナーが定着された部分では光沢が低くなり、現像されるトナーの粒径により画像の光沢が異なるため、光沢ムラによる画質の低下を招く要因となる。

【 0 0 4 5 】

また、このときのカラートナーの重量平均径 (D_4) は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは、 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ である。 $3 \mu\text{m}$ よりも小粒径の場合には現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させトナーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。また、 $10 \mu\text{m}$ よりも大粒径の場合には、画像中のチリや、解像性の悪化等が問題となる場合がある。

【 0 0 4 6 】

本発明のカラートナーに用いられる離型剤は、結着樹脂に対して非相溶であれば、いかなる材料も使用可能であるが、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィンワックス、フィッシャー・トロブシュワックス等の合成炭化水素系ワックス、密ロウ、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、モンタンワックス等の天然ワックス類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス類、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸及び高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸アミド等及びこれらの各種変性ワックスが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

これらは1種又は2種以上を併用して用いることが出来るが、特にポリオレフィンワックスや脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いることにより良好な離型性を得る事ができる。ここで、カルナウバワックスとしては、微結晶であり、酸価が5以下であるものが特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

さらに、この時の離型剤の融点が75～105℃であることが好ましく、特に好ましくは、85～95℃である。

【 0 0 4 9 】

融点が75℃よりも低い場合は、オフセットやフィルミングが発生しやすくなり、また、流動性も低下し、更にトナーの保存時にブロッキングが発生しやすくなり、逆に融点が105℃より高い場合は、十分な定着性が得られない。

【 0 0 5 0 】

逆に、離型剤の融点を75℃～105℃の範囲にすることにより、定着時に速やかに溶融し、確実な離型効果を発揮できるため、定着性と耐オフセット性に優れ、さらに耐久性にも優れたトナーとすることができる。

【 0 0 5 1 】

これらの離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、通常1～10重量部、好ましくは、2～5重量部である。1重量部以下ではオフセット防止効果が不十分であり、10重量部以上では流動性、転写性、耐久性等が低下する。

【 0 0 5 2 】

ここでは、離型剤の融点は以下のように測定した。理学電機社製の融点測定器(R i g a k u T H E R M O F L E X T G 8 1 1 0 型)により昇温速度10℃/min. の条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ピークを融点とした。

【 0 0 5 3 】

また、本発明のカラートナーに用いられる離型剤は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比である M_w/M_n が1.0～1.2であることが好ましい。 M_w/M_n を1.0～1.2とすることで、定着時の離型剤のしみ出しが効率的に行われるため、十分な耐オフセット性が得られるものと考えられる。

【0054】

なお、離型剤の分子量測定は以下のように行なった。

〔GPCによる分子量測定〕

40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、溶離液としてTHFを1ml/minの流速で流し、試料濃度0.05～0.5重量％に調整した試料のTHF溶液を200 μ l注入して測定を行なう。試料の分子量はあらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定した分子量分布より算出した。このときの検量線は数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものである。

分析カラム：Excel pak SEC-G14/G16/G18（横河アナリティカルシステムズ社製）

【0055】

また、本発明に添加剤として用いられるチタニアの平均一次粒子径は、透明性、流動性付与等の点から、0.002～0.03 μ mであることが好ましく、特に好ましくは、0.005～0.02 μ mである。

【0056】

平均一次粒子径が0.002 μ mより小さいチタニアは、透明性は阻害しないものの、母体粒子表面にチタニアが埋め込まれやすくなるため、凝集を生じやすく、また、流動性も十分に得られない。この傾向は、シャープメルト性を有すカラートナーにおいては、より顕著である。さらに、感光体等の像担持体上のフィルミングも発生しやすくなり、これらの傾向は特に高温高湿下において顕著である。加えて、平均一次粒子径が0.002 μ mより小さいと、どうしてもチタニア同士の凝集が生じやすくなるため、これによっても、十分な流動性が得られにくくなる。

【0057】

また、平均一次粒子径が0.03 μ mより大きいチタニアは、透明性を阻害し、また、定着性を悪化させ、さらに、トナーの流動性も低下するため、十分な帯電性が得られず、地汚れやトナー飛散の原因になりやすい。また、平均一次粒子径が0.03 μ mより大きいチタニアは、感光体等の像担持体表面を傷つけやすく、フィルミング等の原因になりやすい。

なお、チタニアの粒径は、透過型電子顕微鏡により測定して求めることが出来る。

【 0 0 5 8 】

また、このときのチタニアの含有量は、母体粒子 1 0 0 重量部に対して 0. 3 ~ 1. 5 重量部であることが好ましく、特に好ましくは、0. 5 ~ 1. 2 重量部である。

【 0 0 5 9 】

添加量が、0. 3 重量部未満であると、トナーの流動性が十分でなく、また、トナーの付着力が強くなるため、感光体や中間転写体等の非画像部に付着するトナーが多くなり、地汚れや、細線部における転写中抜けが発生しやすくなり、さらに、ベタ画像を出力した時に画像上に転写ムラや白抜けが生じやすくなり、均一なベタ画像が得られにくい。

【 0 0 6 0 】

また 1. 5 重量部より多いと、流動性は向上するものの、透明性が悪化し、さらに、ビビリ、ブレードめくれ等の感光体クリーニング不良や、トナーから遊離したチタニアによる感光体上へのフィルミングが生じやすくなり、クリーニングブレードや感光体の耐久性が低下し、定着性も悪化する。さらに、細線部におけるトナーのチリが発生しやすくなり、特に、フルカラー画像における細線の出力の場合には、少なくとも 2 色以上のトナーを重ねる必要があり、付着量が増えるため、特にその傾向が顕著である。

【 0 0 6 1 】

ここで、チタニアの含有量の測定には種々の方法があるが、蛍光 X 線分析法で求めるのが一般的である。すなわち、チタニアの含有量既知のトナーについて、蛍光 X 線分析法で検量線を作成し、この検量線を用いて、チタニアの含有量を求めることができる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明のトナーには、チタニアの他に、更に他の添加剤を含有させることが出来る。このような添加剤としては、例えば、Si、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、In、Ga、Ni、Mn、W、Fe、Co、Zn、Cr、Mo、Cu

、A g、V、Z r等の酸化物や複合酸化物等が挙げられ、特にS i、A lの酸化物であるシリカ、アルミナが好適に用いられる。

【 0 0 6 3 】

さらに、本発明に用いられる添加剤は、必要に応じ、疎水化、流動性向上、帯電性制御等の目的で、表面処理を施されていることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

ここで、表面処理に用いる処理剤としては、有機系シラン化合物等が好ましく、例えば、メチルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のアルキルクロロシラン類、ジメチルジメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルメトキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

また、処理方法としては、有機シラン化合物を含有する溶液中に添加剤を漬積し乾燥させる方法、添加剤に有機シラン化合物を含有する溶液を噴霧し乾燥させる方法等があるが、本発明においては、いずれの方法も好適に用いることができる。

【 0 0 6 6 】

本発明のトナーには、前記の添加剤の他に、さらに他の添加剤を含有させることもできる。このような添加剤としては、例えば、滑剤として、テフロン、ステアリン酸亜鉛及びポリ弗化ビニリデン等が、研磨剤として、酸化セリウム、炭化ケイ素及びチタン酸ストロンチウム等が、導電性付与材として、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン及び酸化スズ等が、それぞれ挙げられる。

【 0 0 6 7 】

また、本発明のトナーに用いられる結着樹脂の軟化点は、80～110℃であることが好ましい。軟化点が80～110℃の結着樹脂を用いることにより、定着時にトナーが低粘度化し、十分な溶融が起こる為に、透明性や色再現性に優れたトナーを得ることが出来る。

【 0 0 6 8 】

また、結着樹脂の軟化点が上記範囲よりも低い場合には、オフセットが発生し

やすくなり、更にトナーの保存時にブロッキングが発生しやすくなる。逆に、上記範囲よりも高い場合には、光沢や透明性が不十分となる。

【0069】

なお、結着樹脂の軟化点は、ここでは次のようにして測定した。即ち、高架式フローテスター（CFT-500）（島津製作所製）を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/min.の条件で1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。

【0070】

また、本発明のトナーに用いられる結着樹脂は、ポリエステル樹脂又はポリオール樹脂又はポリエステル樹脂とポリオール樹脂の混合物からなることが、光沢、透明性、耐オフセット性に優れているため、特に好ましい。また、異なる2種以上の結着樹脂を用いる場合には、これらの樹脂が互いに混練時に相溶することが好ましく、相溶せずに樹脂間に界面が存在する場合には、光の屈折が界面で発生し、透明性が悪化する場合が多い。

【0071】

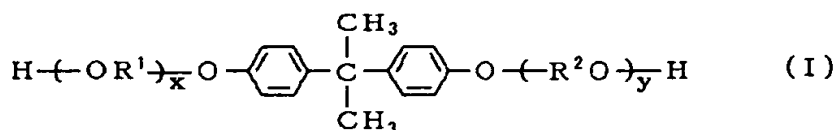
ここで、結着樹脂同士の相溶性の判断は、透過型電子顕微鏡を用いた観察により行った。

【0072】

なお、ポリエステル樹脂として、各種のタイプのもので使用できるが、本発明に用いられるものとして以下のものが特に好ましい。イ. 下記の一般式（I）

【0073】

【化1】



（式中、R¹及びR²は同一でも異なっていてもよく、炭素数2～4のアルキレン基であり、x、yは正の整数であり、その和の平均値は2～16である。）で示

されるジオール成分と、ロ. 2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる成分を縮合重合して得られるポリエステル樹脂である。

【0074】

前記一般式 (I) で示されるジオールの例としては、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (16) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等が挙げられる。なお、ジオール成分に下記のような2官能以上のポリヒドロキシ化合物を、約5モル%以下使用することもできる。エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシル化合物等。

【0075】

ロ. の具体的な例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの無水物、及びそれらの低級アルキルエステル、トリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸、n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ブチルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、イソオクチルコハク酸等のコハク酸誘導体が挙げられる。これらのコハク酸誘導体を導入することによりトナーとしての低温時の定着性が十分となり、更に光沢性も向上する。

【0076】

上記ポリエステル樹脂は、通常ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で180~250℃の温度で縮重合することによって製造することができる。

【0077】

また、ポリオール樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、本発明に用いられるものとして、特にポリオール樹脂として、①エポキシ樹脂と、②2

価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルと、③エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、④エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが好ましい。さらにまた、①のエポキシ樹脂は、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。このポリオール樹脂は、良好な光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。

【0078】

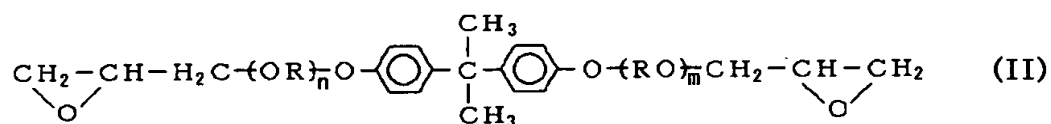
本発明に用いられるエポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたものである。エポキシ樹脂は、安定した定着特性や光沢を得るために数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360～2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000～10000であることが好ましい。さらに低分子量成分が20～50重量%、高分子量成分が5～40重量%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり、分子量が360よりさらに低分子の場合は、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。また、高分子量成分が多すぎたり、分子量1000よりさらに高分子の場合は、光沢が不足したり、さらには定着性の悪化の可能性がある。

【0079】

本発明で用いられる②の化合物としての、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、以下のものが例示される。即ち、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリン等でグリシジル化して用いてもよい。特に下記(II)式で表わされるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0080】

【化 2】



(式中、Rは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基であり、またn、mは繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、 $n+m=2\sim 6$ である。)

【0081】

また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10～40重量%含まれていることが好ましい。ここで量が少ないとカールが増すなどの不具合が生じ、また、 $n+m$ が7以上であったり量が多すぎると、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。

【0082】

本発明で用いられる③のエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては以下のものが例示される。即ち、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペリジン等が挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カブロン酸等が挙げられる。

【0083】

本発明で用いられる④のエポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノール類としてはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールが挙げられる。また、多価フェノール類としてはオルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベン

ゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸が例示される。

【0084】

また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなり、好ましくは、非架橋もしくは弱い架橋（THF不溶分5%以下）であることが好ましい。

【0085】

また、結着樹脂として、本発明の特性からなる結着樹脂に加えて、必要に応じて以下の樹脂を使用することもできる。ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等。

【0086】

次に、本発明のトナーに用いられる着色剤としては、公知の染料及び顔料が使用できる。

【0087】

黄色系着色剤としては、例えば、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー、（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、ベンズイミダゾロンイエロー、イソインドリノンイエロー等が挙げられる。

【0088】

赤色系着色剤としては、例えば、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイヤーレッド、パラクロロオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッド（F5R、FBB）、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ等が挙げられる。

【0089】

青色系着色剤としては、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫

、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジ
ンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグ
リーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、
マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン
等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

黒色系着色剤としては、例えば、カーボンブラック、オイルファーネスブラッ
ク、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブ
ラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物等が挙
げられる。

【 0 0 9 1 】

その他の着色剤としては、チタニア、亜鉛華、リトボン、ニグロシン染料、鉄
黒等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

ここで、これらの着色剤の含有量は結着樹脂 1 0 0 重量部に対して、通常 1 ~
3 0 重量部の範囲内である。

【 0 0 9 3 】

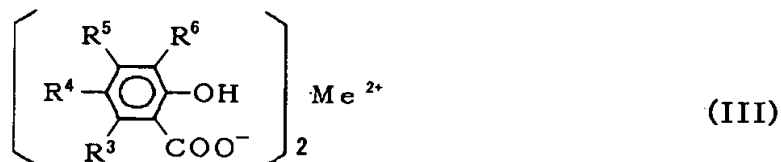
本発明のトナーにおいては、トナーに適切な帯電を付与するために帯電制御剤
を含有させることが好ましい。この場合の帯電制御剤としては、カラートナーの
色調を損なうことのない透明色から白色系の物質を添加し、負極性若しくは正極
性にトナー帯電性を安定化付与することができるものが好ましい。その中でも特
にサリチル酸誘導体の金属塩を添加することが、負極性にトナー帯電性を安定化
付与する点で効果的である。

【 0 0 9 4 】

ここで使用されるサリチル酸誘導体の金属塩としては、下記一般式 (III) で
示される化合物が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

【化 3】



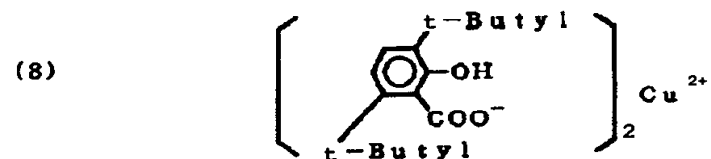
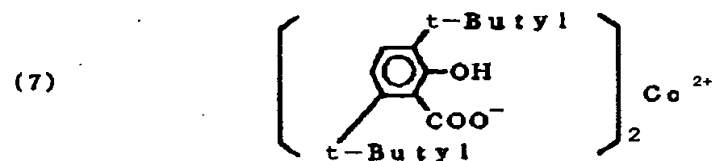
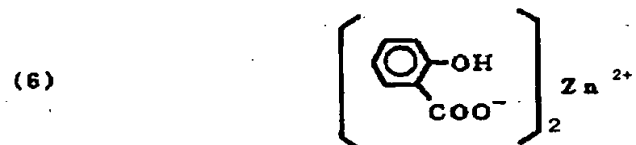
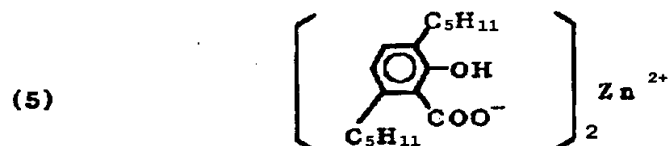
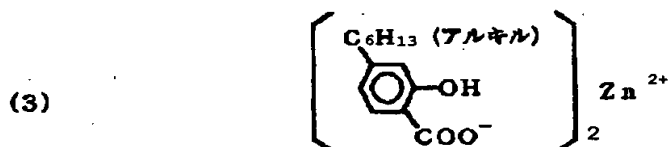
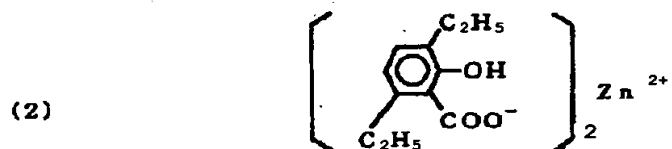
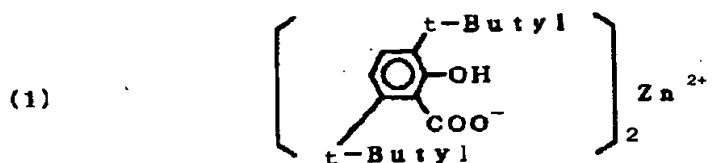
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基あるいはアリル基を示し、特に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基あるいはアリル基が望ましい。ここで R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同時に同じであっても異なってもよい。また、 Me は亜鉛、ニッケル、コバルト、銅、クロム、ジルコニウム等から選ばれる金属を示す。)

【0096】

上記サリチル酸誘導体の金属塩は、CLARK, J. L. Kao, H (1948) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2151に記載された方法によって容易に合成することができる。例えば、溶媒中に2モルのサリチル酸ナトリウム塩(サリチル酸誘導体のナトリウム塩を含む)と、1モルの塩化亜鉛とを添加し混合し、加温して攪拌することにより亜鉛塩として得ることができる。この金属塩は白色を呈する結晶であり、トナー中に分散させた場合にも着色を示さないものである。金属塩が亜鉛塩以外のものについても、上記の方法に準じて製造することができる。上記サリチル酸誘導体の金属塩中、特に好ましい化合物の具体例を下記に示す。

【0097】

【化 4】



【0098】

上記サリチル酸誘導体の金属塩は、結着樹脂に対する分散性が良好であり、現像ローラ等にフィルミングしにくい。特にサリチル酸誘導体の金属塩の含有量は結着樹脂100重量部に対して0.5～8重量部が好ましい。

【 0 0 9 9 】

更に、本発明のトナーは、磁性体を含有させ、磁性トナーとしても使用することも出来る。

具体的な磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、コバルト、ニッケルのような金属、あるいはこれら金属とアルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物などが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

これらの磁性体は平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度のものが望ましく、含有量は結着樹脂 100 重量部に対して 20 ～ 200 重量部、好ましくは 40 ～ 150 重量部である。

【 0 1 0 1 】

また、本発明におけるカラートナーの製造方法の一例としては、先ず、結着樹脂、乾燥顔料等の着色剤、水をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分に混合した後、通常の 2 本ロール、3 本ロールの他、バンバリーミキサーを開放型として使用する方法や、三井鉱山社製連続式 2 本ロール混練機等の開放型混練機により加熱混練してマスターバッチ顔料を得る。

【 0 1 0 2 】

次に、該マスターバッチ顔料に、結着樹脂、該結着樹脂と非相溶の離型剤、又は必要に応じて帯電制御剤等の他の材料を加えて、ヘンシェルミキサーの如き混合機により充分に混合する。

【 0 1 0 3 】

更に、バッチ式の 2 本ロール、バンバリーミキサーや連続式の 2 軸押し出し機、例えば神戸製鋼所社製 KTK 型 2 軸押し出し機、東芝機械社製 TEM 型 2 軸押し出し機、日本製鋼所社製 TEX 型 2 軸押し出し機、KCK 社製 2 軸押し出し機、池貝鉄工社製 PCM 型 2 軸押し出し機、栗本鉄工所社製 KEX 型 2 軸押し出し機や、連続式の 1 軸混練機、例えばブッス社製コ・ニーダ等の熱混練機を用いて構成材料を良く混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎し、更にジェット気流を用いた

微粉碎機や機械式粉碎機により微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所定の粒度に分級し、母体粒子を得る。

【 0 1 0 4 】

ついで、該母体粒子とチタニア等の添加剤をヘンシェルミキサー（三井三池社製）、メカノフュージョンシステム（細川ミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）等の混合機により充分混合し、必要に応じて、 $100\mu\text{m}$ 程度以下の目開きの篩を通過させ、凝集物や粗大粒子等の除去を行う。

【 0 1 0 5 】

ここで、本発明のトナーは、母体粒子とチタニア等の添加剤の混合時における攪拌羽根先端周速が $15\sim 35\text{m/sec}$ 、であり、かつ、母体粒子と添加剤の混合時間が少なくとも 50sec 、以上であることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

攪拌羽根先端周速が 15m/sec 、より低い場合、又は、母体粒子と添加剤の混合時間が 50sec 、より短い場合には、十分な混合が行われなため、添加剤が均一に混合されず、遊離した添加剤が、感光体等の像担持体、現像ローラー及びキャリア等に付着して、フィルミング等の現像障害の原因となりやすく、また、トナーの帯電不良による地汚れや現像性の低下を引き起こしやすくなる。

【 0 1 0 7 】

逆に、攪拌羽根先端周速が 35m/sec 、より高い場合には、添加剤が母体粒子に強く付着し、母体粒子表面に埋め込まれやすくなるため、凝集を生じやすく、十分な流動性が得られない。また、混合時の発熱により、トナーが溶融する可能性があり、特に、カラートナーの場合には、低分子量成分の多い低軟化の結着樹脂が使用されることが一般的であるため、その傾向がより顕著である。

【 0 1 0 8 】

本発明のカラートナーは、一成分トナー及び二成分トナーの双方に適用可能である。二成分トナーとして用いる場合にはキャリアと混合して用いられる。本発明に使用し得るキャリアとしては、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等、公知のものがすべて使用可能であるが、特に、これらの表面を樹脂などで被覆する事が好ましい。

【 0 1 0 9 】

この場合、使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂等である。

【 0 1 1 0 】

この樹脂層の形成法としては、従来と同様、キャリアの表面に噴霧法、浸漬法等の手段で樹脂を塗布すればよい。

【 0 1 1 1 】

ここで、これらキャリアの平均粒径は通常 1 0 ~ 1 0 0 μ m、好ましくは 3 0 ~ 6 0 μ m である。なお、樹脂の使用量としては、通常キャリア 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 重量部である。

【 0 1 1 2 】

さらに、トナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア 1 0 0 重量部に対しトナー 0 . 5 ~ 7 . 0 重量部程度が適当である。

【 0 1 1 3 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の画像形成方法を、電子写真複写機（以下、複写機という）に適用した一実施形態について説明する。まず、複写機 2 0 1 の概略構成図である図 1 を用いて、本実施形態にかかる複写機の構成、動作につき説明する。本実施形態における複写機 2 0 1 は、大きくは、画像読み取り手段としてのスキャナ 1 0 1 と画像出力手段としてのプリンタ 1 1 2 とからなる。上記スキャナ 1 0 1 は、原稿画像を光学的に読み取るためのものであり、原稿載置台としてのコンタクトガラス 2 0 9、露光ランプ 2 1 0、反射ミラー 2 1 1、結像レンズ 2 1 2、及び CCD イメージセンサ 2 1 3 等からなる。上記露光ランプ 2 1 0 としては、ハロゲンランプが使用されるのが一般的である。このスキャナ 1 0 1 による原稿画像の読み取りは次のようにして行われる。

【 0 1 1 4 】

上記コンタクトガラス 2 0 9 上に載置された原稿を露光ランプ 2 1 0 によって光照射し、原稿からの反射光を反射ミラー 2 1 1 等により結像レンズ 2 1 2 に導

く。この結像レンズ 2 1 2 にて上記反射光を CCD イメージセンサ 2 1 3 上に結像させる。該 CCD イメージセンサ 2 1 3 は、上記反射光を原稿画像に対応したデジタル電気信号に変換する。この CCD イメージセンサ 2 1 3 は、フルカラーイメージセンサであり、与えられた光信号を、例えば、R（レッド）、G（グリーン）及び B（ブルー）の各色に色分解し、各色に対応したデジタル電気信号を出力する。また、上記 CCD イメージセンサ 2 1 3 は、図面に対して垂直方向（この方向を主走査方向ともいう。）に列状に配置されている。上記 CCD イメージセンサ 2 1 3 の出力であるデジタル電気信号は、後述する画像処理部にて、色変換処理等の画像処理がなされ、シアン（Cyan：以下、C という）、マゼンタ（Magenta：以下、M という）、イエロー（Yellow：以下、Y という）及び黒（以下、BK という）のカラー画像データとなる。これらカラー画像データに基づき、次に述べるプリンタ 1 1 2 にて、C、M、Y、BK のトナーにより顕像化を行い、得られたトナー像を重ねあわせてフルカラーの画像を形成する。

【 0 1 1 5 】

上記プリンタ 1 1 2 の略中央部には、像担持体としての感光体 2 1 5 が配置されている。該感光体 2 1 5 は、有機感光体（OPC）ドラムであり、その外径は、1 2 0 mm 程度である。上記感光体の周囲には、感光体表面を一様に帯電する帯電装置 2 0 7、BK 現像ユニット 2 0 2、C 現像ユニット 2 0 3、M 現像ユニット 2 0 4、Y 現像ユニット 2 0 5、中間転写ベルト 2 0 6、及びクリーニング装置 2 1 4 等が配置されている。また、上記感光体の上方であって、上記スキャナ 1 0 1 の下方には、前述したカラー画像データに基づいて光ビームを発生して、一様帯電された上記感光体 2 1 5 表面を光走査するレーザ光学系 2 0 8 が設けられている。このレーザ光学系 2 0 8 は、光ビームを発生するレーザダイオード、該光ビームを偏向するポリゴンミラー等からなる。

【 0 1 1 6 】

かかる構成によって行われるプリンタ 1 1 2 における画像形成動作を、BK 画像データに基づく場合を例にして説明すれば次のとおりである。上記レーザ光学系 2 0 8 からの BK 画像データに基づく光ビームにより感光体 2 1 5 表面上に形

成された潜像は、これに対応するBK現像ユニット202によって現像され、BKトナー像となる。このトナー像は、上記中間転写ベルト206に転写される。以下、この感光体215から中間転写ベルト206へのトナー像の転写をベルト転写という。以上のような、潜像の形成、現像、及びベルト転写という一連の動作が、C、M、Y、BKの4色について行われ、中間転写ベルト206上には4色重ねトナー像が形成される。この4色重ねトナー像を、給紙ユニット216から給送されてきた記録媒体、例えば記録紙上に、転写バイアスローラ217によって、一括して転写する。上記4色重ねトナー像が形成された記録媒体は、搬送ベルト218によって定着装置219に搬送される。上記定着装置219は、加熱及び加圧によって4色重ねのトナー像を溶融し、記録媒体上に定着する。定着が完了した記録媒体は、排紙トレイ220上に、排出される。一方、感光体215の表面に残留したトナーは、クリーニング装置214によって回収され、感光体215表面のクリーニングが行われる。クリーニング後の感光体215表面は、除電装置によって除電される。また、4色重ね画像を中間転写ベルト206から記録媒体上に転写した後に、上記中間転写ベルト206上に残留したトナーは、ベルトクリーニング装置222によって回収され、中間転写ベルト206表面のクリーニングが行われる。

【0117】

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は重量部を表わす。

【0118】

〔マスターバッチ顔料の製造〕

マスターバッチ顔料の製造例1

結着樹脂

ポリエステル樹脂A

(ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、テレフタル酸、フマル酸
から合成されたポリエステル樹脂、軟化点：95℃) 50部

着色剤

キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 122)

5 0 部

水

3 0 部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合した後、ロール表面温度を 1 3 0 ℃ に設定した 2 本ロールにより 4 5 分間混練を行い、マスターバッチ顔料 A を得た。

【 0 1 1 9 】

マスターバッチ顔料の製造例 2

結着樹脂

ポリオール樹脂 A

(低分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エチレンオキサイド付加体のグリシジル化合物、ビスフェノール F、p-クミルフェノールより合成されたポリオール樹脂、軟化点：9 7 ℃)

5 0 部

着色剤

キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 1 2 2)

5 0 部

水

3 0 部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合した後、ロール表面温度を 1 3 0 ℃ に設定した 2 本ロールにより 4 5 分間混練を行い、マスターバッチ顔料 B を得た。

【 0 1 2 0 】

マスターバッチ顔料の製造例 3

結着樹脂

ポリオール樹脂 A

(低分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エチレンオキサイド付加体のグリシジル化合物、ビスフェノール F、p-クミルフェノールより合成されたポリオール樹脂、軟化点：9 7 ℃)

5 0 部

着色剤

銅フタロシアニンブルー顔料

(C. I. Pigment Blue 15 : 3) 50部

水 30部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合した後、ロール表面温度を130℃に設定した2本ロールにより45分間混練を行い、マスターバッチ顔料Cを得た。

【0121】

マスターバッチ顔料の製造例4

結着樹脂

ポリオール樹脂A

(低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加体のグリシジル化物、ビスフェノールF、p-クミルフェノールより合成されたポリオール樹脂、軟化点：97℃) 50部

着色剤

ジスアゾイエロー顔料 (C. I. Pigment Yellow 17) 50部

水 30部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合した後、ロール表面温度を130℃に設定した2本ロールにより45分間混練を行い、マスターバッチ顔料Dを得た。

【0122】

マスターバッチ顔料の製造例5

結着樹脂

ポリエステル樹脂B

(ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物と、プロピレンオキサイド付加物及びテレフタル酸、コハク酸誘導体、無水トリメリット酸から合成されたポリエステル樹脂、軟化点：121℃) 50部

着色剤

キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 122)

50部

水

30部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合した後、ロール表面温度を130℃に設定した2本ロールにより45分間混練を行い、マスターバッチ顔料Eを得た。

【0123】

マスターバッチ顔料の製造例6

結着樹脂

ポリオール樹脂A

(低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加体のグリシジル化物、ビスフェノールF、p-クミルフェノールより合成されたポリオール樹脂、軟化点：97℃)

50部

着色剤

キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 122)

50部

有機溶剤

アセトン

20部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合した後、140℃に設定した2軸混練機により溶融混練を行い、マスターバッチ顔料Fを得た。

【0124】

実施例1

結着樹脂

ポリエステル樹脂A

(ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、テレフタル酸、フマル酸から合成されたポリエステル樹脂、軟化点：95℃)

93部

着色剤

マスターバッチ顔料A

14部

離型剤

カルナウバワックス（融点：92℃、Mw/Mn：1.1） 5部

帯電制御剤

サリチル酸誘導体亜鉛塩 2.5部

上記原材料を、ヘンシェルミキサーにて混合したのち、110℃に設定した2軸混練機にて熔融混練した。混練物を水冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて母体粒子を作製した。

【0125】

更に、

上記母体粒子 100部

添加剤

チタニア

（イソブチルトリメトキシシラン表面処理品、平均一次粒子径：0.02μm） 0.8部

シリカ

（ヘキサメチルジシラザン表面処理品、平均一次粒子径：0.016μm） 0.6部

をヘンシェルミキサーにて、攪拌羽根先端周速が20m/sec.になるように設定して、300秒間混合を行い、その後、さらに目開き100μmの篩により風篩を行い、本発明のトナーを作製した。

【0126】

実施例2

実施例1で、結着樹脂をポリオール樹脂A（マスターバッチ顔料の製造例2で使用）に、着色剤をマスターバッチ顔料B（マスターバッチ顔料の製造例2）にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様にトナーを作製した。

【0127】

実施例3

実施例2で、結着樹脂のポリオール樹脂Aを96.4部に、着色剤をマスターバッチ顔料C（マスターバッチ顔料の製造例3）7.2部にそれぞれ変更した以

外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 2 8 】

実施例 4

実施例 2 で、着色剤をマスターバッチ顔料 D（マスターバッチ顔料の製造例 4）に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 2 9 】

実施例 5

実施例 2 で、母体粒子作製時の粉碎条件を変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 0 】

実施例 6

実施例 2 で、離型剤をポリエチレンワックス（融点：88℃、 M_w/M_n ：1.1）に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 1 】

実施例 7

実施例 2 で、離型剤を脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス（融点：90℃、 M_w/M_n ：1.1）に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 2 】

実施例 8

実施例 2 で、離型剤を脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス（融点：82℃、 M_w/M_n ：1.1）に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 3 】

実施例 9

実施例 2 で、離型剤を脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス（融点：99℃、 M_w/M_n ：1.2）に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 4 】

実施例 10

実施例 2 で、離型剤を脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス（融点：93℃、 M_w/M_n ：1.5）に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 5 】

実施例 1 1

実施例 2 で、添加剤のチタニアを平均一次粒子径 0. 0 5 μ m のイソブチルトリメトキシシラン表面処理品に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 6 】

実施例 1 2

実施例 1 で、結着樹脂のポリエステル樹脂 A をポリエステル樹脂 B (マスターバッチ顔料の製造例 5 で使用) に、着色剤をマスターバッチ顔料 E (マスターバッチ顔料の製造例 5) にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 7 】

実施例 1 3

実施例 2 で、結着樹脂をポリオール樹脂 A 4 3 部、スチレン-アクリル系樹脂 A (スチレン/ n -ブチルメタクリレート共重合体、軟化点 9 2 $^{\circ}$ C) 5 0 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 8 】

実施例 1 4

実施例 2 で、帯電制御剤のサリチル酸誘導体亜鉛塩を除いた以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 3 9 】

比較例 1

実施例 2 で、着色剤をマスターバッチ顔料 F (マスターバッチ顔料の製造例 6) に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 0 】

比較例 2

実施例 2 で、結着樹脂のポリオール樹脂 A を 1 0 0 部に、着色剤をキナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 1 2 2) 7 部にそれぞれ変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 1 】

比較例 3

比較例 2 で、着色剤を銅フタロシアニンブルー顔料 (C. I. Pigment Blue 15 : 3) 3.6 部に変更した以外は、比較例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 2 】

比較例 4

比較例 2 で、着色剤をジスアゾイエロー顔料 (C. I. Pigment Yellow 11 : 17) 7 部に変更した以外は、比較例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 3 】

比較例 5

実施例 2 で、離型剤をモンタンワックス (融点 : 95℃、Mw/Mn : 1.2) に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 4 】

比較例 6

実施例 2 で、強い剪断をかける目的で、混練工程にロール表面温度を 100℃ に設定した 2 本ロールを用いて 90 分間混練を行った以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 5 】

比較例 7

実施例 2 で、離型剤のカルナウバワックスを 15 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 6 】

比較例 8

実施例 2 で、離型剤をポリエチレンワックス (融点 : 70℃、Mw/Mn : 1.1) に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【 0 1 4 7 】

比較例 9

実施例 2 で、離型剤をポリエチレンワックス (融点 : 113℃、Mw/Mn :

1. 1) に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【0 1 4 8】

比較例 1 0

実施例 2 で、混練時の設定温度を 1 1 0℃から 1 8 0℃に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【0 1 4 9】

比較例 1 1

実施例 2 で、添加剤のチタニアを 2 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【0 1 5 0】

比較例 1 2

実施例 2 で、添加剤混合時の混合時間を 2 0 秒に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【0 1 5 1】

比較例 1 3

実施例 2 で、添加剤混合時の攪拌羽根先端周速を 1 0 m / s e c . 、混合時間を 1 0 0 秒に変更した以外は、実施例 2 と同様にトナーを作製した。

【0 1 5 2】

この時得られたこれらの実施例及び比較例のカラートナーについて、トナーの重量平均径 (D_4)、個数平均径 (D_n)、トナー中の着色剤の平均分散径 (D_c)、トナー中の離型剤の平均分散径 (D_w) 及びチタニアの遊離率の測定を行い、さらに、 D_w / D_4 及び D_4 / D_n を計算した。このときの結果を表 1 に示した。

【0 1 5 3】

なお、比較例 5 のトナーについては、離型剤が結着樹脂中に相溶しており、離型剤は確認されなかった。

【0 1 5 4】

【表 1】

表 1

	色	重量平均径	個数平均径	D_w/D_n	着色剤 平均分散径	離型剤 平均分散径	D_w/D_s	チタニア 返離率 (%)
		D_w (μm)	D_n (μm)		D_c (μm)	D_w (μm)		
実施例 1	マゼンタ	6.80	5.53	1.23	0.44	1.44	0.21	2.8
実施例 2	マゼンタ	7.21	6.00	1.20	0.41	1.04	0.14	2.7
実施例 3	シアン	6.87	5.63	1.22	0.37	1.49	0.22	2.7
実施例 4	イエロー	6.36	5.25	1.21	0.31	1.60	0.25	1.6
実施例 5	マゼンタ	7.43	5.49	1.35	0.40	1.84	0.25	2.8
実施例 6	マゼンタ	7.50	6.20	1.21	0.43	1.19	0.16	1.9
実施例 7	マゼンタ	6.34	5.27	1.20	0.35	1.34	0.21	2.7
実施例 8	マゼンタ	7.44	6.17	1.21	0.39	2.16	0.29	2.7
実施例 9	マゼンタ	6.38	5.11	1.25	0.44	2.10	0.33	2.0
実施例 10	マゼンタ	6.37	5.29	1.20	0.38	1.69	0.27	2.4
実施例 11	マゼンタ	7.09	5.77	1.23	0.41	1.61	0.23	2.3
実施例 12	マゼンタ	6.98	5.71	1.22	0.38	1.54	0.22	2.1
実施例 13	マゼンタ	7.36	6.02	1.22	0.45	1.01	0.14	2.5
実施例 14	マゼンタ	6.98	5.69	1.23	0.37	1.91	0.27	2.6
比較例 1	マゼンタ	6.33	5.14	1.23	0.71	1.32	0.21	1.9
比較例 2	マゼンタ	6.43	5.19	1.24	1.19	1.69	0.26	2.8
比較例 3	シアン	6.91	5.65	1.22	1.00	1.61	0.23	1.9
比較例 4	イエロー	7.19	5.99	1.20	1.07	1.00	0.14	2.5
比較例 5	マゼンタ	6.98	5.71	1.22	0.30	観察されず	-	1.7
比較例 6	マゼンタ	6.44	5.33	1.21	0.40	0.26	0.04	2.9
比較例 7	マゼンタ	6.08	4.97	1.22	0.41	2.91	0.48	1.8
比較例 8	マゼンタ	6.22	5.13	1.21	0.34	2.71	0.44	2.0
比較例 9	マゼンタ	6.60	5.43	1.22	0.35	2.74	0.42	2.5
比較例 10	マゼンタ	6.11	4.95	1.23	0.43	2.63	0.43	1.8
比較例 11	マゼンタ	6.88	5.61	1.23	0.41	1.73	0.25	8.5
比較例 12	マゼンタ	7.25	5.96	1.22	0.45	1.53	0.21	8.8
比較例 13	マゼンタ	7.32	5.97	1.23	0.40	1.11	0.15	9.2

【0155】

〔キャリアの製造〕

シリコーン樹脂

(SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)

100部

トルエン

100部

上記処方をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径50 μm のCu-Znフェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成し、更に250℃で2時間焼成を行い、キャリアを得た。

【0156】

〔現像剤の製造〕

これらの実施例及び比較例のトナー各5部と、上記キャリア95部をターブラ

ーミキサーで混合し、トナー濃度が5%の現像剤を得た。

【0157】

〔評価方法〕

これらの実施例及び比較例のトナー及び現像剤を、ヒーターを内蔵したΦ60のシリコンローラからなる定着ローラと、Φ60のテフロンチューブ被覆シリコンローラからなる加圧ローラから構成される定着装置を有し、該定着装置のオイル塗布機構を除去したフルカラー複写機（PRETER 550、リコー社製）（図2）にセットし、常温／常湿の環境下において、以下の評価1～評価3を行った。さらに、常温／常湿の環境下において、50,000枚の連続複写を行い、以下の評価4及び評価5を行った。このときの結果を表2に示した。

【0158】

＜評価1：定着性＞

定着性の評価は、上記の定着装置のオイル塗布機構を除去したフルカラー複写機（PRETER 550、リコー社製）（図1）を用いて、複写紙（TYPE 6000<70W>、リコー社製）に、付着量が $1.00 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を作成し、以下の定着条件で、定着ローラの温度を5℃おきに変化させて、コールドオフセット発生温度及びホットオフセット発生温度を求めることにより行った。

定着機線速： $180 \pm 2 \text{ mm/sec}$ 。

定着ニップ幅： $10 \pm 1 \text{ mm}$

【0159】

＜評価2：透明性＞

透明性の評価は、転写紙としてOHPシート（TYPE PPC-DX、リコーエレメックス社製）を用い、付着量が $1.00 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を以下の定着条件で作成し、この時の単色ベタ画像のヘーズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘーズコンピュータHGM-2DP型により測定し、以下の基準により、5段階でランク付けをすることにより行った。このヘーズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHPを用いた場合の発色性が良好なものとなる。

定着機線速：90±2mm/sec.

定着ニップ幅：10±1mm.

定着ローラ温度：160±2℃

◎：20%未満

○：20～25%

□：25～30%

△：30～35%

×：35%以上

【0160】

<評価3：色再現性>

色再現性の評価は、上記の単色ベタ画像サンプルの内、定着ローラ表面温度が160±2℃の時ににおける単色ベタ画像の彩度(C*)を、X-Rite938により測定し、以下の基準により、5段階でランク付けをすることにより行った。ここで、彩度が高い程色再現性に優れている。

	(マゼンタ)	(シアン)	(イエロー)
◎	: 76以上	64以上	104以上
○	: 72～76	60～64	100～104
□	: 68～72	56～60	96～100
△	: 64～68	52～56	92～96
×	: 64未満	52未満	92未満

【0161】

<評価4：流動性>

流動性の評価は、50,000枚連続複写後の現像剤の流動度を測定することにより行った。具体的には、オリフィス径が3.00Φの高比重測定器を使用し、現像剤50.0gを、高比重測定器の投入口から、下部出口を押さえた上で投入する。そして、下部出口を離すと同時にストップウォッチを押し、投入口の下部出口から現像剤が完全に排出されるまでの時間を計測し、以下の基準により、5段階でランク付けを行った。なおこの時、現像剤中のトナー濃度が、初期の5%と同じになるように調製した上で、測定を行った。ここで、得られた値が小さ

いほどトナーの流動性が良好であることを示す。

◎：35秒未満

○：35～40秒

□：40～45秒

△：45～50秒

×：50秒以上

【0162】

<評価5：フィルミング>

フィルミングの評価は、5.0、000枚連続複写後の感光体のフィルミングの程度を目視にて評価し、以下の基準により、5段階でランク付けを行った。

◎：非常に良好なレベル

○：良好なレベル

□：一般的なレベル

△：実用上は問題のないレベル

×：実用上問題のあるレベル

【0163】

ここで、比較例5のトナーについては、定着温度範囲が得られず、透明性、色再現性、流動性、フィルミングの評価は不可能であった。

【0164】

【表 2】

表2

	色	評価1		評価2	評価3	評価4	評価5	備考
		定着性		透明性	色再現性	流動性	フィルミング	
		コールド オフセット 発生温度	ホット オフセット 発生温度		彩度(C*)			
実施例 1	マゼンタ	120	190	◎	◎	◎	◎	
実施例 2	マゼンタ	120	190	◎	◎	◎	◎	
実施例 3	シアシ	120	190	◎	◎	◎	◎	
実施例 4	イエロー	120	190	◎	◎	◎	◎	
実施例 5	マゼンタ	130	180	○	○	○	○	
実施例 6	マゼンタ	120	195	◎	◎	◎	◎	
実施例 7	マゼンタ	120	200	◎	◎	◎	◎	
実施例 8	マゼンタ	120	180	□	□	□	□	
実施例 9	マゼンタ	130	200	□	○	◎	◎	
実施例 10	マゼンタ	120	185	◎	◎	○	○	
実施例 11	マゼンタ	130	180	□	○	□	□	
実施例 12	マゼンタ	130	200	□	□	◎	◎	
実施例 13	マゼンタ	125	185	□	□	◎	○	
実施例 14	マゼンタ	120	190	◎	◎	◎	□	経時で地汚れ悪化
比較例 1	マゼンタ	120	190	△	△	◎	◎	
比較例 2	マゼンタ	120	190	x	x	◎	□	
比較例 3	シアシ	120	190	x	x	◎	□	
比較例 4	イエロー	120	190	x	x	◎	□	
比較例 5	マゼンタ	定着温度範囲なし		評価不可能	評価不可能	評価不可能	評価不可能	離型剤相溶
比較例 6	マゼンタ	140	165	◎	◎	□	○	定着時委付き発生
比較例 7	マゼンタ	120	190	x	x	x	x	
比較例 8	マゼンタ	120	170	△	△	x	x	
比較例 9	マゼンタ	140	200	△	□	○	○	
比較例 10	マゼンタ	120	195	△	△	△	△	
比較例 11	マゼンタ	130	175	△	△	◎	△	
比較例 12	マゼンタ	120	190	△	○	△	△	
比較例 13	マゼンタ	120	190	△	○	△	△	

【0165】

【発明の効果】

以上の如き本発明によれば、添加剤にチタニアを用い、さらに離型剤を含有してなるカラートナーにおいても透明性や色再現性に優れ、流動性が高く、また、十分な定着性と耐オフセット性を有し、定着部材にオイルを用いない定着装置に適用でき、さらに、フィルミングの発生も少なく耐久性に優れたカラートナー及びその製造方法及び画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例及び比較例において使用されたフルカラー複写機の説明図である。

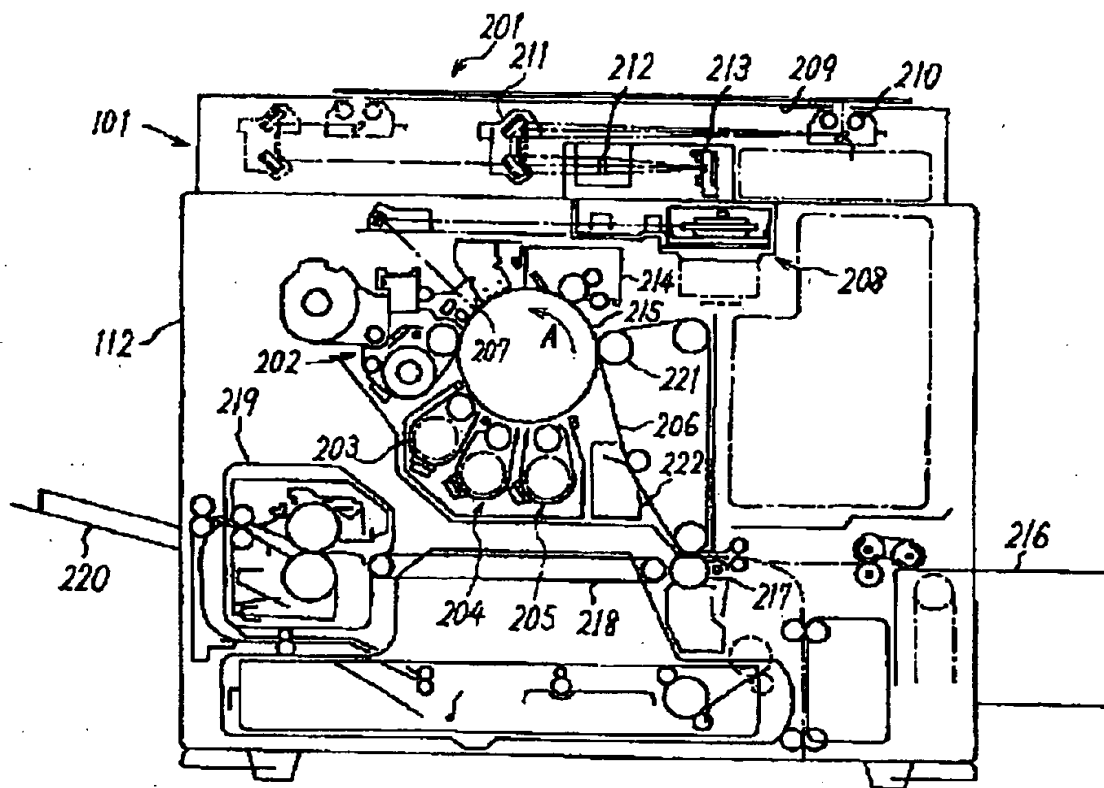
【符号の説明】

- 101 スキャナ
- 112 プリンタ
- 201 複写機

- 202 黒現像ユニット
- 203 シアン現像ユニット
- 204 マゼンタ現像ユニット
- 205 イエロー現像ユニット
- 206 中間転写ベルト
- 207 帯電装置
- 208 レーザ光学系
- 209 コンタクトガラス
- 210 露光ランプ(ハロゲンランプ)
- 211 反射ミラー
- 212 結像レンズ
- 213 CCDイメージセンサ
- 214 クリーニング装置
- 215 感光体
- 216 給紙ユニット
- 217 転写バイアスローラ
- 218 搬送ベルト
- 219 定着装置
- 220 排紙トレイ
- 221 バイアスローラ
- 222 ベルトクリーニング装置

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性や色再現性に優れ、流動性が高く、又、十分な定着性と耐オフセット性を有し、定着部材にオイルを用いない定着装置に適用でき、さらに、フィルミングの発生も少なく耐久性に優れたカラートナー、その製造方法及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する母体粒子に、添加剤として少なくともチタニアを添加してなるカラートナーにおいて、該トナー中における該着色剤の平均分散径 (D_c) が $0.5 \mu m$ 以下であり、該離型剤は該結着樹脂に対して非相溶であり、該カラートナーの重量平均径を D_4 、該トナー中における該離型剤の平均分散径を D_w とした時に、 D_w が $0.05 \leq D_w / D_4 \leq 0.4$ の関係を満足し、かつ、チタニアの遊離率が、 $0.5 \sim 5\%$ であるカラートナー、および混練時における攪拌羽根先端周速が $15 \sim 35 m/sec$ であり、かつ、母体粒子と添加剤の混合時間が少なくとも $50 sec$ 以上であるカラートナーの製造法、又、かかるカラートナーを用いた画像形成方法である。

【選択図】 なし

特2001-046950

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名	株式会社リコー